

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-72150

(P2000-72150A)

(43) 公開日 平成12年3月7日 (2000.3.7)

(51) Int.Cl.⁷

B 6 5 D 30/02

B 3 2 B 27/32

27/36

C 0 8 L 23/08

67/00

識別記号

1 0 3

F I

B 6 5 D 30/02

B 3 2 B 27/32

27/36

C 0 8 L 23/08

67/00

テマコード (参考)

3 E 0 6 4

1 0 3 4 F 1 0 0

4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-243515

(22) 出願日

平成10年8月28日 (1998.8.28)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(71) 出願人 591200575

四国化工株式会社

香川県大川郡白鳥町湊1789番地

(72) 発明者 荒木 洋三

愛知県名古屋市中村区岩塙町字高道1番地

三菱重工業株式会社名古屋機器製作所内

(74) 代理人 100060069

弁理士 奥山 尚男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 清涼飲料水包装袋

(57) 【要約】

【課題】 耐ビンホール性、耐落袋性、においバリヤ性に優れた未延伸積層フィルムをヒートシールして成る樹脂積層包装袋を提供する。

【解決手段】 未延伸積層フィルムの最外層を、H o m o-P E T、C o-P E T、H o m o-P B T、及び、C o-P B T樹脂からなる群から選択される1種類の樹脂もしくは2種類以上の樹脂混合物とする。最内層をエチレンと炭素数3~18の α -オレフィンとの共重合体とする。該共重合体は、溶融流量が0.1~50g/10分であり、密度(D)が0.88~0.935g/cm³であり、かつ、示差走査熱量測定法によって得られる融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})が50~130°Cの範囲内であり、該融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})と密度(D)との関係が、T_{em}≤200D-60を満たすものとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 未延伸積層フィルムをヒートシールして成る樹脂積層包装袋であって、上記積層フィルムの最外層が下記成分(A)から成り、最内層が下記成分(B)から成ることを特徴とする樹脂積層包装袋。

成分(A)：ホモポリエチレンテレフタレート樹脂、コポリエチレンテレフタレート樹脂、ホモポリブチレンテレフタレート樹脂、及び、コポリブチレンテレフタレート樹脂からなる群から選択される1種類の樹脂もしくは2種類以上の樹脂混合物。

成分(B)：エチレンと炭素数3～18の α -オレフィンとの共重合体であって、下記条件を充足するもの。

条件B1：溶融流量が0.1～50g/10分であること。

条件B2：密度(D)が0.88～0.935g/cm³であること。

条件B3：示差走査熱量測定法によって得られる融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})が50～130℃の範囲内であり、該融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})と密度(D)との関係が次の式を満たすこと。

$$T_{em} \leq 200D - 60$$

【請求項2】 成分(B)のエチレンと炭素数3～18の α -オレフィンとの共重合体が、四価の遷移金属を含むメタロセン化合物を重合触媒として用いて得られたポリエチレン系樹脂である請求項1に記載の樹脂積層包装袋。

【請求項3】 成分(A)から成る層が、アンチブロッキング剤を含有している請求項1又は2に記載の樹脂積層包装袋。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、樹脂積層包装袋に関するものであり、詳しくは、例えばミネラルウォーター等の清涼飲料水、食品、薬品、薬剤等の包装に好適に使用される樹脂積層包装袋に関するものである。

【従来の技術】

【0002】 一般に、ミネラルウォーター等の清涼飲料は、ポリエチレンテレフタレートから成るブローボトルに充填された状態で販売される。しかし、ペットボトルなどと通称されているこのようなブローボトルは、廃棄時の容積が嵩張るため、埋立地処理上、問題となっている。そのため、廃棄時の容積が小さい容器が要求される。また、特に食品用包装袋は、保管時には、最外層に優れた α -オレフィンの要求され、最内層に低臭性が要求されている。さらに、輸送時には、優れた耐ピンホール性が要求される。

【0003】 特開平6-246886号公報には、特定の密度を有する直鎖状ポリエチレンで形成された外層と、特定の密度を有する直鎖状ポリエチレンで形成された内層と、この外層と内層との間に、外層及び内層を形

成する直鎖状ポリエチレンの密度とは異なる特定の密度を有する直鎖状ポリエチレンから形成されてなる少なくとも一つの中間層を含む中間部層を有する容器が記載されている。特開平7-206040号公報には、袋本体が、高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンとの共押出ポリエチレンフィルムを少なくとも一枚含む二枚以上のポリエチレンフィルムを、各ポリエチレンフィルム間を接着することなく重ね合わせて得られるポリエチレンフィルム群積層体からなる飲料用無菌パックインボックス用袋体が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の袋状容器には、 α -オレフィンとの共重合体である。条件B1：溶融流量が0.1～50g/10分であること。

条件B2：密度(D)が0.88～0.935g/cm³であること。

条件B3：示差走査熱量測定法によって得られる融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})が50～130℃の範囲内であり、該融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})と密度(D)との関係が次の式を満たすこと。

$$T_{em} \leq 200D - 60$$

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、未延伸積層フィルムをヒートシールして成る樹脂積層包装袋であって、上記積層フィルムの最外層は、下記成分(A)から成り、最内層は成分(B)から成ることを特徴とする樹脂積層包装袋を提供する。

成分(A)：ホモポリエチレンテレフタレート樹脂、コポリエチレンテレフタレート樹脂、ホモポリブチレンテレフタレート樹脂、及び、コポリブチレンテレフタレート樹脂からなる群から選択される1種類の樹脂もしくは2種類以上の樹脂混合物。

成分(B)：エチレンと炭素数3～18の α -オレフィンとの共重合体であって、下記条件を充足するもの。

条件B1：溶融流量(MFR)が0.1～50g/10分であること。

条件B2：密度(D)が0.88～0.935g/cm³であること。

条件B3：示差走査熱量測定法(DSC)によって得られる融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})が50～130℃の範囲内であり、核融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})と密度(D)との関係が次の式を満たすこと。

$$T_{em} \leq 200D - 60$$

【0006】 なお、成分(B)のエチレンと炭素数3～8の α -オレフィンとの共重合体としては、四価の遷移金属を含むメタロセン化合物を重合触媒として用いて得られたポリエチレン系樹脂を用いることができる。さらに、成分(A)から成る層は、アンチブロッキング剤を含有していてもよい。本発明によれば、廃棄時の容積が小さく、かつ、 α -オレフィンとの共重合体である。条件B1：溶融流量が0.1～50g/10分であること。

条件B2：密度(D)が0.88～0.935g/cm³であること。

条件B3：示差走査熱量測定法(DSC)によって得られる融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})が50～130℃の範囲内であり、核融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})と密度(D)との関係が次の式を満たすこと。

$$T_{em} \leq 200D - 60$$

【0007】 なお、成分(B)のエチレンと炭素数3～8の α -オレフィンとの共重合体としては、四価の遷移金属を含むメタロセン化合物を重合触媒として用いて得られたポリエチレン系樹脂を用いることができる。さらに、成分(A)から成る層は、アンチブロッキング剤を含有していてもよい。本発明によれば、廃棄時の容積が小さく、かつ、 α -オレフィンとの共重合体である。条件B1：溶融流量が0.1～50g/10分であること。

条件B2：密度(D)が0.88～0.935g/cm³であること。

条件B3：示差走査熱量測定法(DSC)によって得られる融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})が50～130℃の範囲内であり、核融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})と密度(D)との関係が次の式を満たすこと。

$$T_{em} \leq 200D - 60$$

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂積層包装袋は、未延伸積層フィルムをヒートシールして製造される。そして、上記積層フィルムは、少なくとも最外層は、下記成分(A)から成り、また、少なくとも最内層は成分(B)から成る多層構造を有する。上記積層フィルムの層構造は、二層以上であれば何層になっていてもよく、好ましくは、各層間には接着性樹脂層が配置される。成分(A)：ホモポリエチレンテレフタレート(Homo-PET)樹脂、コポリエチレンテレフタレート(Co-PET)樹脂、ホモポリブチレンテレフタレート(Homo-PBT)樹脂、及び、コポリブチレンテレフタレート(Co-PBT)樹脂からなる群から選択される1種類の樹脂もしくは2種類以上の樹脂混合物。成分(B)：エチレンと炭素数3～18のα-オレフィンとの共重合体であって、下記条件を充足するもの。条件B1：MFRが0.1～50g/10分であること。条件B2：密度(D)が、0.88～0.935g/cm³であること。

条件B3：示差走査熱量測定法(DSC)によって得られる融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})が50～130℃の範囲内であり、核融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})と密度(D)との関係が次の式を満たすこと。

$$T_{em} \leq 200D - 60$$

【0008】Homo-PET樹脂、Co-PET樹脂、Homo-PET樹脂、Co-PBT樹脂で構成される最外層は、生産時、輸送時における耐ピンホール性をさらに高めるべく、有機微粒子または無機微粒子から成るアンチブロッキング剤を含有させるのが好ましい。

【0009】上記有機微粒子から成るアンチブロッキング剤としては、例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、エボキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル等の単独、または、これらの共重合体などから成る架橋剤を含有している微粒子が挙げられる。一方、上記無機微粒子から成るアンチブロッキング剤としては、タルク、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、ガラス粉末などが挙げられる。

【0010】上記の各アンチブロッキング剤の平均粒径は、通常1～10μm程度であり、また、その使用量は、樹脂に対し、通常100～12,000ppm、好ましくは1,000～8,000ppmである。本発明においては、有機微粒子から成るアンチブロッキング剤が好ましく、特に、ポリアクリル酸エステル又はポリメタクリル酸エステルの微粒子が好適に使用される。

【0011】本発明の未延伸積層フィルムの最内層を構成する成分であるエチレンと炭素数3～18のα-オレフィンとの共重合体は、以下の(B1)、(B2)および(B3)の物性を示すものを用いることが重要である。

る。

【0012】(B1) MFR

本発明にて用いられるエチレンと炭素数3～18のα-オレフィンとの共重合体は、JIS-K7210による溶融流量(以下「MFR」(メルトフローレート)といふ)が0.1～50g/10分、好ましくは0.3～20g/10分、より好ましくは0.5～10g/10分の物性を示すものが用いられる。該MFRが上記範囲より大きいと耐熱性、強度が低下し、フィルムの成膜が不安定となるので好ましくない。また、該MFRが上記範囲より小さいと樹脂圧力が高くなり、押し出し性が低下するので好ましくない。

【0013】(B2) 密度

本発明にて用いられるエチレンと炭素数3～18のα-オレフィンとの共重合体は、JIS-K7112による密度が0.88～0.935g/cm³、好ましくは0.89～0.925g/cm³を示すものである。密度が上記範囲より大きいと、透明性およびヒートシール性、衝撃強度が不良となるので好ましくない。また、密度が小さすぎると、耐熱性、耐ブロッキング性が不良となるので好ましくない。

【0014】(B3) 示差走査熱量測定法(DSC)による融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})

本発明にて用いられるエチレンと炭素数3～18のα-オレフィンとの共重合体について、示差走査熱量測定法(DSC)によって得られる融解ピークが1つであることが好ましい。融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})は、50～130℃、好ましくは80～125℃、特に好ましくは90～120℃の範囲内であり、補外融解終了温度(T_{em})と密度(D)との関係が、次の関係式、 $T_{em} \leq 200D - 60$ 、好ましくは $T_{em} \leq 343D - 194$ を満たすものである。ときに、融解ピークの融解温度以外の温度における融解を示唆するもの、融解曲線に現れることがあるが、非常に緩やかなピークのため、本発明においてはピークとして数えない。融解ピークの補外融解終了温度(T_{em})が上記範囲未満の場合は、フィルムにしたときにブロッキングが生じ易くなり、上記温度が上記範囲を超える場合は透明性、ヒートシール性、強度が不良となるので好ましくない。更に、補外融解終了温度(T_{em})が、上記関係式の範囲を外れる場合には、透明性、ヒートシール性、強度、においてが不良となるので好ましくない。

【0015】本発明におけるエチレンと炭素数3～18のα-オレフィンとの共重合体の製造における触媒や重合方法については、特に制限はなく、例えば、チーグラー型触媒(すなわち、担持または非担持ハロゲン含有チタン化合物と有機アルミニウム化合物の組み合わせに基づくもの)、フィリップス型触媒(すなわち、担持酸化クロム(Cr⁶⁺)に基づくもの)、カミニンスキー型触媒(すなわち、担持または非担持メタロセン化合物と有機

アルミニウム化合物、特にアルモキサンの組み合わせに基づくもの)が挙げられる。重合法としては、これらの触媒の存在下でのスラリー法、気相流動床法(例えば、特開昭59-23011号公報に記載の方法)や溶液法、あるいは圧力が200kg/cm²以上、重合温度が100°C以上の高圧バルク重合法等が挙げられる。本発明におけるエチレンと炭素数3~18の α -オレフィンとの共重合体(成分B)は、低臭および耐ブロッキングの観点から、低結晶成分および低分子量成分を含まない、比較的狭い組成分布のものが好ましい。したがって、特にカミンスキーモード触媒、例えば、四価の遷移金属を含むメタロセン化合物を重合触媒として用いて得られたポリエチレン系樹脂が望ましい。

【0016】カミンスキーモード触媒を用いたエチレンと炭素数3~18の α -オレフィンとの共重合体の製造方法としては、メタロセン触媒、メタロセン/アルモキサン触媒を用いた方法が挙げられる。この方法は、特開昭58-19309号、特開昭59-95292号、特開昭60-35005号、特開昭60-35006号、特開昭60-35007号、特開昭60-35008号、特開昭60-35009号、特開昭61-130314号、特開平3-163088号の各公報、ヨーロッパ特許出願公開第420,436号、米国特許第5,055,438号、および国際公開WO91/04257号等に記載されている。また他の製造方法は、メタロセン化合物とメタロセン触媒とを反応させて安定なイオンとなる化合物からなる触媒を使用して、主成分のエチレンと従成分の炭素数3~18の α -オレフィンとを共重合させる方法等を挙げることができる。この方法は、例えば国際公開WO92/07123号等に開示されている。

【0017】コモノマーとして用いられる α -オレフィンは、炭素数3~18の1-オレフィンであり、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ヘプテン、4-メチル-1-ペンテン-1、4-メチル-1-ヘキセン-1、4、4-ジメチル-1-ペンテン-1等を挙げることができる。コモノマーとして上記の α -オレフィンは、1種類に限られず、ターポリマーのように2種類以上用いた多元系共重合体も好ましいものとして含まれる。

【0018】また、本発明のエチレンと炭素数3~18の α -オレフィンとの共重合体(成分B)に、一般に樹脂組成物用として用いられている補助添加成分、例えば、酸化防止剤(中でも、フェノール系およびリン系酸化防止剤が好ましい)、アンチブロッキング剤、スリップ剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、防曇剤、着色剤及び/又は接着剤等を配合することができる。

【0019】また、本発明のエチレンと炭素数3~18の α -オレフィンとの共重合体(成分B)の総重量に対して、本発明の効果が損なわれない程度で、成形時のバ

ブル安定性を向上させるため、高圧法低密度ポリエチレン(HP-LDPE)を3~55重量%、もしくは、剛性をさらに向上させるため、高密度ポリエチレン(HDPE)を3~40重量%配合することもできる。

【0020】接着性樹脂層は、通常、変性ポリオレフィン樹脂(APO)にて構成される。接着性樹脂層を構成するAPOは、エチレン成分および/またはプロピレン成分を主たる構成成分としたポリオレフィン樹脂に、 α 、 β 不飽和カルボン酸またはその誘導体を共重合および/またはグラフト重合させて製造される。

【0021】ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-エチルアクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸ナトリウム共重合体等が挙げられる。

【0022】共重合される α 、 β 不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリル酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸亜鉛、酢酸ビニル、グリシジルメタクリレート等が挙げられ、分子鎖中に40モル%以内の範囲内で含まれる。共重合変性ポリオレフィン樹脂としては、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-エチルアクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸ナトリウム共重合体等が挙げられる。

【0023】上記のグラフトされる α 、 β 不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸あるいはこれらの酸無水物、または、これらの酸のエステル等が挙げられる。これらの変性用化合物の中では、特に、無水マレイン酸が好適である。また、グラフト量は、ポリオレフィン樹脂に対し0.01~2.5重量%、好ましくは0.05~1.5重量%の範囲から選択される。

【0024】グラフト反応は、常法に従い、通常、ポリオレフィン樹脂と α 、 β 不飽和カルボン酸またはその誘導体とを樹脂温度150~300°Cで溶融混合することにより行われる。グラフト反応に際しては、反応を効率よく行わせるために、 α 、 α' -ビス- t -ブチルペルオキシ- p -ジイソプロピルベンゼン等の有機過酸化物を0.001~0.05重量%配合するのがよい。

【0025】上記の未延伸積層フィルムにおいて、ホモポリエチレンテレフタレート樹脂、コポリエチレンテレフタレート樹脂、ホモポリブチレンテレフタレート樹脂、及び、コポリブチレンテレフタレート樹脂からなる群から選択される1種又は2種以上の樹脂により構成される(A)層は、最外層に配置され、ヒートシール性樹脂により構成される(B)層は、最内層に配置される。

(A)層の厚さは、通常1~100μm、好ましくは5~70μmであり、(B)層の厚さは、通常20~200

0 μm 、好ましくは30～150 μm とされる。好ましい態様において各層間に配置される接着性樹脂層の厚さは、通常2～30 μm 、好ましくは5～20 μm とされる。

【0026】本発明の樹脂積層包装袋は、例えば、共押出環状ダイを使用した下向水冷成形法によって積層フィルムの円筒体を製造し、次いで、円筒体の端部等をヒートシールして製造される。必要に応じて、フィルムの端部にインジェクション成形された口栓をヒートシールすることができる。この口栓は、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステルといった樹脂が用いられる。また、積層フィルムは、共押出Tダイ法によって製造することもできる。あるいは、各層をインフレーション法、Tダイ法等で別々に製造し、後で接着剤等で貼り合わせてもよい。本発明の樹脂積層包装袋は、任意の大きさ、形状に成形することが可能であり、例えば、1つの室からなる包装袋に限らず、複数の室から成る包装袋とすることも可能である。

【0027】本発明の樹脂積層包装袋は、例えばミネラルウォーター、スポーツドリンク等の清涼飲料水、果汁、牛乳、薬品、薬剤等の液体、半固体物、又は固体物等を充填して販売する際に好適に使用される。好ましくは、食品の包装袋、特に好ましくは、清涼飲料水包装袋に使用される。本発明の樹脂積層包装袋は、特に、Homo-PET樹脂、Co-PET樹脂、Homo-PBT樹脂、Co-PBT樹脂によって最外層を構成し、また、最内層にエチレンと炭素数3～18の α -オレフィンとの共重合体を構成したことにより、輸送時の耐ピンホール性に優れるという特徴を有する。

【0028】最外層がHomo-PBT樹脂、Co-PBT樹脂で構成された本発明の樹脂積層包装袋は、破断強度に特に優れるという特徴を有する。すなわち、最外層がHomo-PBT樹脂、Co-PBT樹脂以外の樹脂で構成された包装袋は、落下時に頻繁に破断することがあるが、この問題は、最外層がHomo-PBT樹脂、Co-PET樹脂で構成された包装袋には発生しない。

【0029】本発明の樹脂積層包装袋は、耐ピンホール性、強度、においバリヤ性が良好なため、清涼飲料水、果汁、牛乳等の飲料の包装以外にも、例えば、他の固体又は半固体食品の包装、アルコール飲料の包装、液状石鹼及び洗剤の包装、薬剤の包装などの用途に応用することも可能である。

【0030】

【実施例】以下に、実施例および比較例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、以下の実施例に限定することを目的とするものではない。実施例および比較例における物性の測定とフィルム物性評価は、以下に示す方法によって実施した。

1. 成分 (B) : エチレンと炭素数3～18の α -オレ

フィンとの共重合体の物性の測定法

(a) MFR: JIS-K7210に準拠 (190°C、2.16kg荷重)

(b) 密度: JIS-K7112準拠

(c) 示差走査熱量測定法 (DSC) による補外融解終了温度 (T_{em}) : 热プレスによって成形した100 μm のフィルムから約5mgの試料を秤量し、それをセイコー電子工業(株)製RDC-220、DSC装置にセットした。170°Cに昇温して、その温度で5分間保持した後、降温速度10°C/分で-10°Cまで冷却した。次に1分間保持した後、昇温速度10°C/分で170°Cまで昇温して測定を行った。-10°Cから170°Cに昇温してDSC曲線を得た。JIS-K7121に準拠し、DSC曲線の高温側のベースラインを低温側に延長した線と、融解ピークの高温側の曲線に勾配が最大になる点で引いた接線の交点の温度を補外融解終了温度 (T_{em}) とした。

【0031】2. 包装袋の品質・物性評価方法

(1) 最内層のにおい: 包装袋の内面のにおい(樹脂臭等)の強さを7名の保香性検査員により官能判定した。尚、においレベルは0～3とし、0に近い程においレベルが低く、無臭に近いことを意味する。逆に、3に近くなると、異臭が強く、においレベルが高く、においに対する遮蔽性が低いことを意味する。

(2) 耐ピンホール性: 50ケース(6袋/ケース)について、輸送テスト(約1000km)を行い、輸送時に発生する破断数を以って評価した。数字が小さい程、輸送時に発生するピンホールが少なく、優れていることを意味する。

(3) 落下強度: -18°Cで4.5時間保管した後、段ボールケースごと、60cmの高さより落下させ、それを5回繰り返し、破断数を以って評価した。数字が小さい方が、輸送時に発生するピンホールが少なく、優れていることを意味する。

(4) においバリヤ性:

イ. ガラス容器の中に、ミネラルウォーターが充填された包装袋、およびにおい元試料(ニンニクエキス)を入れ密封し、23°Cで7日間静放置した後、包装袋を開封し、その中のミネラルウォーターのにおい強さを7名の保香性検査員により官能判定した。尚、においレベルは0～3とし、0に近い程においレベルが低く、無臭に近いことを意味する。逆に、3に近くなると、異臭が強く、においレベルが高く、においに対する遮蔽性が低いことを意味する。

ロ. におい元試料(ソース、タクアン、キムチ)を包装袋に充填し、さらにミネラルウォーターを充填した後、包装袋を密封し、ガラス容器に入れ密封を行い、23°Cで1日間、又は23°Cで7日間静放置後開封し、ガラス容器内におい強さを、においセンサー(新コスモス電機社製、XP-329型)を用いて測定した。尚、におい

いレベルは数値が0に近い程においレベルが低く、無臭に近いことを意味する。逆に、1500を超える2000に近くなると、異臭が強く、においレベルが高く、においに対する遮蔽性が低いことを意味する。

【0032】<実施例1>5層共押出環状ダイを使用した下向水冷インフレーション成形法により、最外層側から成分A(10μm)/APO(10μm)/ポリアミド6・66(30μm)/APO(10μm)/成分B(50μm)の層構成を有する積層フィルムの円筒体を製造した。

成分A：三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製「NOVADUR・5505S」

成分B：日本ポリケム(株)製「カーネル・KF370」

・MFR: 3.5g/10分

・密度(D): 0.905g/cm³

・示差走査熱量測定法(DSC)によって得られる融解ピークの補外融解終了温度(T_m): 105°C
この際、成分AのHomopolymer樹脂にはアンチブロッキング剤として平均粒径6μmのポリメチルメタクリレート(PMMA)微粒子6,000ppmを配合した。得られた積層フィルムの一端部にヒートシールを行い、もう一端部にはインジェクション成形したポリエチレン樹脂の口栓をヒートシールし、最外層が成分A(三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製「NOVADUR・5020S」)、最内層が成分B(日本ポリケム(株)製「カーネル・KF370」)の包装袋を得、上記の評価を行った。評価結果は、表1に示す通りである。

【0033】<実施例2>最外層成分Aを下記に示す樹

項目		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
最内層のにおい(官能値)	—	—	0.8	0.8	0.8	0.8
耐ビンホール性	個	—	0	0	0	0
落袋強度	個	—	0	0	2	1
においパリヤ性	イニシエキス(官能値)	—	0	0	0	0
	ロース、タクタク、キムチ(ヤン-チ)	1日/7日	126/1145	343/1555	102/1184	117/1066

【0037】<比較例1>5層共押出環状ダイを使用した下向水冷インフレーション成形法により、最外層からポリアミド6・66(20μm)/EVOH(8μm)/ポリアミド6・66(20μm)/APO(10μm)/成分B(52μm)の層構成を有する積層フィルムの円筒体を製造した。

成分B：日本ポリケム(株)製「カーネル・KF370」

・MFR: 3.5g/10分

・密度(D): 0.905g/cm³

・示差走査熱量測定法(DSC)によって得られる融解ピークの補外融解終了温度(T_m): 105°C

得られた積層フィルムの一端部にヒートシールを行い、もう一端部にはインジェクション成形した口栓をヒート

シールし、最外層がポリアミド6・66、最内層が成分B(日本ポリケム(株)製「カーネル・KF370」)の包装袋を得、上記の評価を行った。評価結果は、表2に示す通りである。

成分A：三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製「NOVADUR・5505S」

この際、成分AのCo-PBT樹脂には実施例1同様、アンチブロッキング剤として平均粒径6μmのポリメチルメタクリレート(PMMA)微粒子6,000ppmを配合した。

【0034】<実施例3>最外層成分Aを下記に示す樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして包装袋(同一層構成)を得、上記の評価を行った。評価結果は、表1に示す通りである。

成分A：三菱化学(株)製「ノバベックス・CM330」

この際、成分AのHomopolymer樹脂には実施例1同様、アンチブロッキング剤として平均粒径6μmのポリメチルメタクリレート(PMMA)微粒子6,000ppmを配合した。

【0035】<実施例4>最外層成分Aを下記に示す樹脂に変更した以外は、実施例1と同様にして包装袋(同一層構成)を得、上記の評価を行った。評価結果は、表1に示す通りである。

成分A：イーストマン・ケミカル(株)製「Eastar・PETG6763」この際、成分AのCo-PET樹脂には実施例1同様、アンチブロッキング剤として平均粒径6μmのポリメチルメタクリレート(PMMA)微粒子6,000ppmを配合した。

【0036】

【表1】

シールし、最外層がポリアミド6・66、最内層が成分B(日本ポリケム(株)製「カーネル・KF370」)の包装袋を得、上記の評価を行った。評価結果は、表2に示す通りである。

【0038】<比較例2>5層共押出環状ダイを使用した下向水冷インフレーション成形法により、最外層からAPO(20μm)/EVOH(8μm)/ポリアミド6・66(30μm)/APO(10μm)/成分B(42μm)の層構成を有する積層フィルムの円筒体を製造した。

成分B：日本ポリケム(株)製「カーネル・KF370」

・MFR: 3.5g/10分

・密度(D): 0.905g/cm³

・示差走査熱量測定法 (DSC) によって得られる融解ピークの補外融解終了温度 (T_{em}) : 105°C
得られた積層フィルムの一端部にヒートシールを行い、もう一端部にはインジェクション成形した口栓をヒートシールし、最外層がAPO、最内層が成分B（日本ポリケム（株）製「カーネル・KF370」）の包装袋を得、上記の評価を行った。評価結果は、表2に示す通りである。

【0039】<比較例3>5層共押出環状ダイを使用した下向水冷インフレーション成形法により、最外層から成分B (20 μm) / APO (10 μm) / ポリアミド6 (20 μm) / APO (10 μm) / 成分B (45 μm) の層構成を有する積層フィルムの円筒体を製造した。

成分B：日本ポリケム（株）製「ノバテックLL・UF230」

・MFR: 1.1 g/10分
・密度 (D) : 0.921 g/cm³

・示差走査熱量測定法 (DSC) によって得られる融解ピークの補外融解終了温度 (T_{em}) : 126°C
得られた積層フィルムの一端部にヒートシールを行い、もう一端部にはインジェクション成形した口栓をヒートシールし、最外層、最内層とも成分B（日本ポリケム（株）製「ノバテックLL・UF230」）の包装袋を得、上記の評価を行った。評価結果は、表2に示す通り

項目	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
最内層のにおい（官能値）	—	0.8	0.8	1.9	1.8
耐ピンホール性	個	12	3	0	0
落袋強度	個	8	5	0	0
においバリヤ性 イ.ニンニクエキス(官能値)	—	0	0	3	0
ロ.ソース、タクアソ、キムチ(センサー値)	1日/7日	35/1282	35/1282	1853/2456	126/1145

【0042】表1、表2より、成分(A)からなる層を最外層に有し、かつ、上述の条件B1～B3を充足するエチレンと炭素数3～18のα-オレフィンとの共重合体を最内層に有する包装袋は、耐ピンホール性、落袋強度、においバリヤ性の全てにおいて良好であり、かつ、最内層のにおいがほとんどないことがわかった。一方、比較例1、2のように最外層に成分(A)から成る層を有さない包装袋は、耐ピンホール性、落袋強度共に悪

である。

【0040】<比較例4>5層共押出環状ダイを使用した下向水冷インフレーション成形法により、最外層側から成分A (10 μm) / APO (10 μm) / ポリアミド6・66 (30 μm) / APO (10 μm) / 成分B (50 μm) の層構成を有する積層フィルムの円筒体を製造した。

成分A：三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製「NOVADUR・5020S」

成分B：日本ポリケム（株）製「ノバテックLL・UF230」

・MFR: 1.1 g/10分

・密度 (D) : 0.921 g/cm³

・示差走査熱量測定法 (DSC) によって得られる融解ピークの補外融解終了温度 (T_{em}) : 126°C

得られた積層フィルムの一端部にヒートシールを行い、もう一端部にはインジェクション成形した口栓をヒートシールし、最外層が成分A（三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製「NOVADUR・5020S」）、最内層が成分B（日本ポリケム（株）製「ノバテックLL・UF230」）の包装袋を得、上記の評価を行った。評価結果は、表2に示す通りである。

【0041】

【表2】

く、比較例3、4のように、条件B1～B3を充足しないエチレンと炭素数3～18のα-オレフィンとの共重合体を最内層に有する包装袋は、最内層のにおいが強いという問題を生じた。

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、においバリヤ、低臭性、耐ピンホール性、および耐破断性のすべてに優れた樹脂積層包装袋を提供することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成10年9月4日 (1998.9.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】清涼飲料水包装袋

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】清涼飲料水包装袋

フロントページの続き

(72)発明者 入交 正之
香川県大川郡白鳥町湊1789番地 四国化工
株式会社内

F ターム(参考) 3E064 AA01 BA24 BB03 BC08 BC15
BC20 EA30 FA01 FA04 GA06
HM01 HN65
4F100 AK25H AK42A AK42J AK48
AK62B AL01A AL05A BA02
BA05 CA17A GB16 GB23
JA04B JA06B JA13B JD02
JK02 JK14 JL00 JL08B
YY00B
4J002 BB033 BC033 BD043 BF023
BG043 BG053 CD003 CF003
CF06W CF07X CL003 DE236
DJ016 DJ036 DJ046 DL006
FA083 FA086 FD203 FD206
GF00 GG02